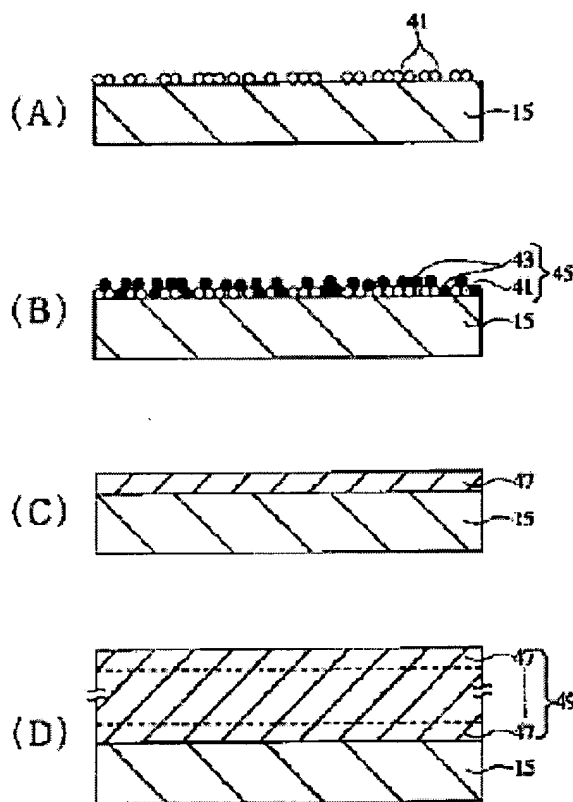


# MANUFACTURE OF THIN FILM

**Patent number:** JP2000119846  
**Publication date:** 2000-04-25  
**Inventor:** OHASHI KAZUNORI; KIMURA FUMITO  
**Applicant:** NIKON CORP  
**Classification:**  
- international: C23C14/08; C08J7/06; G02B1/10; G02B5/08; G02C7/02  
- european:  
**Application number:** JP19980290856 19981013  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP2000119846

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture an anti-fogging film which is durable in anti-fogging effect and without deteriorating the optical property, and an anti-staining film which is excellent in durability and without deteriorating the reflection preventive effect.  
**SOLUTION:** A thin film manufacturing method includes a process in which a first target mainly consisting of titanium and a second target consisting mainly of silicon are installed in a vacuum chamber, a first sputtering process in which a substance of either of the first target or the second target is deposited on a substrate by a sputtering method, a second sputtering method in which a substance of the other target of the first target or the second target is deposited on the substrate and a mixture film forming process in which the substance deposited on the substrate is oxidized to form a thin film of the mixture consisting mainly of silicon oxide and titanium oxide after the first and second sputtering processes are completed.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-119846  
(P2000-119846A)

(43)公開日 平成12年4月25日(2000.4.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 2 3 C	14/08	C 2 3 C	14/08 K
C 0 8 J	7/06	C 0 8 J	7/06 D
G 0 2 B	1/10	G 0 2 B	5/08 F
	5/08	G 0 2 C	7/02 4 K 0 2 9
G 0 2 C	7/02	G 0 2 B	1/10 Z
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 15 頁)			

(21)出願番号 特願平10-290856

(22)出願日 平成10年10月13日(1998. 10. 13)

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 大橋 一記

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株  
式会社ニコン内

(72)発明者 木村 文人

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株  
式会社ニコン内

(74)代理人 100085419

弁理士 大垣 孝

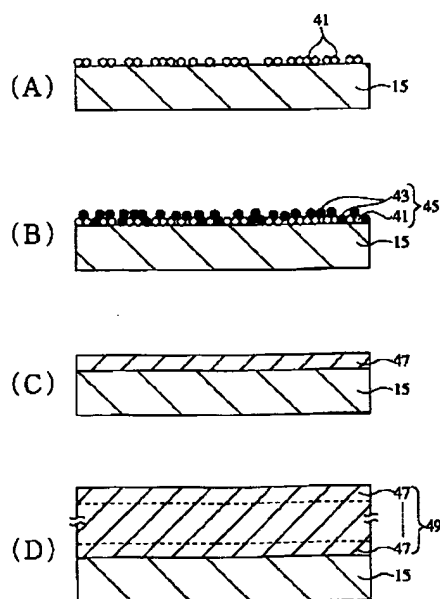
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 防曇効果が持続し、光学特性を劣化させない防曇膜および耐久性に優れ、反射防止効果を劣化させない防汚膜を製造する。

【解決手段】 チタンを主成分とする第1ターゲットおよびケイ素を主成分とする第2ターゲットを真空チャンバー内に設置する工程と、スパッタリング法により第1ターゲットおよび第2ターゲットのうちのいずれか一方のターゲットの物質を基材上に堆積させる第1スパッタリング工程と、スパッタリング法により、第1ターゲットおよび第2ターゲットのうちの他方のターゲットの物質を基材上に堆積させる第2スパッタリング工程と、第1および第2スパッタリング工程終了後に、基材上に堆積させた物質を酸化して、酸化ケイ素および酸化チタンを主成分とする混合物の薄膜を形成する混合物膜形成工程とを含む。



41: Si原子 (Siのスパッタ原子)  
43: Ti原子 (Tiのスパッタ原子)  
45: 予備混合膜 47: 混合膜  
49: 防曇防汚膜

防曇防汚膜の形成工程図

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタンを主成分とする第1ターゲットおよびケイ素を主成分とする第2ターゲットを真空チャンバー内に設置する工程と、スパッタリング法により、前記第1ターゲットおよび第2ターゲットのうちのいずれか一方のターゲットの物質を基材上に堆積させる第1スパッタリング工程と、スパッタリング法により、前記第1ターゲットおよび第2ターゲットのうちの他方のターゲットの物質を前記基材上に堆積させる第2スパッタリング工程と、前記第1および第2スパッタリング工程終了後に、前記基材上に堆積させた物質を酸化して、酸化ケイ素および酸化チタンを主成分とする混合物の薄膜を形成する混合物膜形成工程とを含むことを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項2】 各々異なる屈折率を有する少なくとも2つのターゲットを真空チャンバー内に設置する工程と、スパッタリング法により、前記ターゲットのうちの1つのターゲットの物質を基材上に堆積させる第1スパッタリング工程と、スパッタリング法により、前記ターゲットのうちの前記第1スパッタリング工程とは異なるターゲットの物質を前記基材上に堆積させる第2スパッタリング工程と、前記基材上に堆積させた物質を酸化して、異なる屈折率を有する酸化物の混合物の薄膜を形成する混合物膜形成工程とを含むことを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項3】 前記混合物膜形成工程において、前記基材上に堆積させた物質を酸化性雰囲気暴露する、あるいは前記基材上に堆積させた物質に酸素イオンを照射することにより前記酸化を行うことを特徴とする請求項1または請求項2記載の薄膜の製造方法。

【請求項4】 前記混合物の薄膜の膜厚が100Å以上、7500Å以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の薄膜の製造方法。

【請求項5】 前記基材が、眼鏡用プラスチックレンズまたはミラーであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防曇性および防汚性が付与された薄膜の製造方法に関し、特にレンズ等の光学部材に用いられる防曇防汚膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガラスやプラスチック等で形成された光学部材は、温度差や湿度差によって曇り（結露）が生じて、この光学部材が透明部材である場合には、この曇りによってその透明性が低下する。このため、従来より光学部材に防曇性を付与する方法が提案されている。第1の方法は、界面活性剤や、親水性官能基を有する有機化

合物で構成された防曇膜を光学部材上に設ける方法である。第2の方法は、親水性のビニル化合物と有機シラン化合物とで構成された防曇膜を光学部材上に設ける方法である。第3の方法は、プラスチック基材中に界面活性剤を添加して基材自体に防曇性を持たせる方法である。また、第4の方法は、文献1（特開昭60-210641号公報）に開示されている方法である。この方法は、ケイ素酸化物かケイ素またはその混合物を蒸発材料として用い、真空中での成膜時にアンモニア、水素、酸素等の反応性物質を雰囲気中に添加して、イオンプレーティング法などの反応性薄膜形成方法を行うものである。これにより、プラスチック成型品の表面に親水性のケイ素化合物薄膜が形成される。この方法でプラスチック成型品の表面に形成される親水性薄膜は防曇性を示す。

【0003】また、ガラス、金属、汎用樹脂および紙製品等の各種基材に防汚性を付与する方法としては、酸化チタンを用いる方法が知られている。通常、その方法は、酸化チタンをエタノールやトルエン等の溶媒に添加し、シリコン系の無機材料と共に分散させたコーティング剤を作製し、このコーティング剤を上記基材の最表面に塗布する方法である。酸化チタンは、約400nmの波長より短い波長の紫外線を吸収して光化学反応を起こす。すなわち、水や酸素を分解してスーパーオキシドイオンや水酸ラジカル等の活性酸素を生成する。そして、この活性酸素によって、汚れの主な成分である有機物を分解することができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の防曇処理においては、次のような問題があった。

【0005】まず、第1および第2の方法で形成された防曇膜は、防曇膜の密着性が低く、また、防曇効果が短時間で失われてしまう。

【0006】また、第3の方法では、プラスチック基材中に界面活性剤を添加するので、基材の透明性が低下してしまい、光学部材への適用には問題がある方法である。さらに界面活性剤を大量に添加しないと、所望の防曇効果を得ることができない。

【0007】また、第4の方法によって形成された親水性薄膜では、水とこの薄膜との接触角が10度程度となる。これは親水性を示す値であるが、この程度の親水性では、薄膜の表面に水滴が島状となって残ってしまう。そして、この水滴の部分で光の散乱が生じる。よって、光学部材に形成する膜として実用的ではない。

【0008】また、酸化チタンを分散させたコーティング剤を基材の最表面に塗布し、防汚性を付与する方法には、以下に述べる問題がある。

【0009】このコーティング剤の塗布は、通常ディッピング法若しくはスプレー法を用いて行う。これらの方法を用いて塗布した後、塗布膜を乾燥させるために、通常、低くても120℃以上の温度で加熱処理を行う。し

かしながら、この加熱処理によって基材にクラックが発生するおそれがある。

【0010】また、眼鏡やカメラ等に用いられるレンズには、高い耐擦傷性および密着性が要求される。しかしながら、上記のコーティング膜は、硬度に問題があり、日常の使用に耐えられるだけの耐久性は有していない。また、これらのレンズでは、より高い光の透過性が要求されるが、上記のコーティング剤には酸化チタンが含まれているため、この酸化チタンに起因して、レンズの屈折率が高くなってしまう。したがって反射防止効果が劣化してしまう問題が有った。

【0011】このため、防曇効果がより持続し、かつ下地となる光学部材の光学特性を劣化させることのない防曇膜の出現が望まれていた。

【0012】また、下地の反射防止効果を劣化させず、かつ耐久性に優れた防汚膜の出現が望まれていた。

【0013】さらに、クラックを発生させることのない防汚膜の形成方法の出現が望まれていた。

【0014】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明に係る発明者等は、膜の材料、膜の形成方法および形成条件等について、鋭意研究を行った。その結果、防曇性および防汚性の両方の特性を兼ね備え、耐久性等の優れた防曇防汚膜を形成することに成功した。

【0015】すなわち、本発明の防曇防汚膜は、酸化チタンおよび酸化シリコンの混合膜をスパッタリング法により製膜されることを特徴とする。

【0016】本発明により得られる酸化チタンおよび酸化シリコンの混合膜（防曇防汚膜）は、従来の防曇膜よりも高い親水性を示すので、従来よりも防曇性を向上させることができる。これは、酸化チタンが膜中に含まれているので、酸化チタンの光触媒作用で、膜の表面に付着した水が分解され、その結果、膜の親水性がより高くなるためである。また、従来技術で説明したように、酸化チタンは紫外線を吸収して活性酸素を生成する。そしてこの活性酸素が汚れの成分となる有機物を分解する。よって、この混合膜によって汚れを防ぐことができる。従って、曇りおよび汚れが防止されるべき下地表面上に、本発明の防曇防汚膜を設けておけば、この下地の表面は曇ることもなく、また汚れることもない。

【0017】また、本発明の防曇防汚膜は金属酸化物の膜である。よって、従来の界面活性剤等からなる水性の防曇膜よりも、耐擦傷性に優れ、かつ防曇効果もより持続させることができる。

【0018】また、本発明の防曇防汚膜は、従来の防曇膜よりも親水性を示すことから、膜の表面に付着した水滴は、膜の表面全体に広がり、水との静止接触角は略0°となる。よって膜の表面に島状に残存することはない。光の散乱を引き起こすおそれはない。

【0019】また、この膜は屈折率の高い酸化チタンと

屈折率の低い酸化シリコンとで構成されているため、製造時に酸化チタンと酸化シリコンの、膜中に含有される割合を調整することによって、膜の屈折率を設計に応じた好適な値に設定することができる。従って、下地をレンズ等の光学部材とする場合、反射防止効果等の光学特性を劣化させることはない。また、酸化チタンの屈折率と酸化シリコンの屈折率との間の屈折率の範囲内で、膜の屈折率を自由に定めて防曇防汚膜を形成することができるため、所望の屈折率を有する当該膜を形成することができる。このため、この膜を光学部材の反射防止膜やミラーとしても用いることができる。

【0020】また、本発明の防曇防汚膜において、酸化チタンおよび酸化シリコンの混合膜の膜厚は、100Å以上、7500Å以下が好ましい。

【0021】膜厚が100Åよりも薄いと、スパッタリングされた物質を均一に付着させることができなくなる。そのため、膜の領域によって生じる性能が異なってしまう問題点が生じる。

【0022】また、膜厚を7500Åよりも厚く成膜しようとする、成膜に要する時間が長くなる。その結果、プラスチック基材が長時間にわたり熱にさらされることになり、クラックが発生する問題点が生じる。

【0023】防曇防汚膜の膜厚を上記の範囲内の厚さにすることによって、所望の防曇および防汚効果が得られる。また、膜の製造条件によっては膜中にクラックが発生するおそれがある。このクラックの発生を防止するためには、防曇防汚膜の膜厚を100Å～2500Åの範囲内の厚さとするのがより好ましい。

【0024】また、防曇防汚膜を製造するに当たり、チタンを主成分とする第1ターゲットおよびケイ素を主成分とする第2ターゲットを真空チャンバー内に設置する工程と、スパッタリング法により、第1ターゲット第2ターゲットのうちのいずれか一方のターゲットの物質を基材上に堆積させる第1スパッタリング工程と、スパッタリング法により、第1ターゲットおよび第2ターゲットのうちの他方のターゲットの物質を基材上に堆積させる第2スパッタリング工程と、第1および第2スパッタリング工程終了後に、基材上に堆積させた物質を酸化して、酸化ケイ素および酸化チタンを主成分とする混合物の薄膜を形成する混合物膜形成工程とを含んでいる。

【0025】この防曇防汚膜の製造には、スパッタリング法が用いられている。下地上に堆積されるスパッタ原子の運動エネルギーは高く、これにより、形成される予備混合膜の下地に対する吸着力が強くなる。従って、得られる防曇防汚膜の耐久性を、従来のスピニング法やディッピング法等の塗布法を用いて形成される膜よりも向上させることができる。

【0026】尚、本発明では、基材上に物質が堆積した酸化前の状態を予備混合膜と称し、酸化後の状態を混合膜とする。

【0027】また、この発明の防曇防汚膜の製造方法では、まず、予備混合膜を形成し、次にこれを酸化して混合膜とする。これまでの工程を1サイクルとして、このサイクルを繰り返すことにより、混合膜が堆積されて所望の厚さを有する防曇防汚膜が形成される。この1サイクル中に形成される予備混合膜は数原子層の厚さである。ここでいう数原子層の厚さとは、1サイクル中の所定の時間内で酸化できる予備混合膜の厚さを指す。例えば、1サイクルを1秒以下の時間で行う場合、下地表面の全面には、スパッタリングによりチタンおよびシリコンのスパッタ原子が厚さ方向に1～2原子層の厚みで吸着して、予備混合膜を形成している。よって、例えば1～2原子層を数原子層とする。そして、この厚さはチタン原子およびシリコン原子の直径および重なり方によって規定される。より具体的には、10 Å以下、5～6 Åの厚さとするのが好適である。予備混合膜とこれを酸化することにより得られる混合膜の膜厚は、略等しいものである。

【0028】また、予備混合膜を酸化する方法は、予備混合膜を酸化性雰囲気中に暴露するか、或いはイオンビームを用いて酸素イオンを予備混合膜に照射するのが好ましい。

【0029】酸化性雰囲気として、好ましくは、酸素プラズマ雰囲気、活性酸素（酸素ラジカルともいう。）雰囲気および酸素ガス雰囲気のうちから選ばれる一種若しくは2種以上の混合雰囲気とするのがよい。

【0030】この酸化により、予備混合膜は酸化されて、酸化チタンおよび酸化シリコンで構成される混合膜が形成される。そして、上記サイクルを繰り返すことにより混合膜が堆積して、本発明の防曇防汚膜が形成される。

【0031】また、本発明の防曇防汚膜を形成する下地の材料は、特に限定されるものではない。防曇防汚膜を、ガラスや、セラミック、またはプラスチックで形成された、防曇性および防汚性が要求される下地に形成可能である。例えば、鏡、窓、自動車のガラス、眼鏡レンズ、サングラスその他の光学部材に形成することが有効である。

【0032】本発明においては、光学部材を、基材自体としてもよいし、或いは基材と基材の表面に設けられたコーティング膜とを含む構造体としてもよい。

【0033】コーティング膜として、プライマー層、ハードコート層および反射防止膜のうちのいずれか一種の層（膜）、若しくは2種以上の積層膜を用いることができる。この場合、プラスチック基材とこの基材上に設けられたコーティング膜とを含む構造体を光学部材としてもよい。

【0034】例えば、基材上に設けた反射防止膜の表面に本発明の防曇防汚膜を設ける場合、防曇防汚膜を反射防止膜を構成する一部の層としてもよい。本発明の防曇

防汚膜は、酸化チタンと酸化シリコンとで構成されている。酸化チタンは高屈折率の膜を形成する材料として通常用いられており、また、酸化シリコンは低屈折率の膜を形成する材料として用いられている。このため、膜中に含まれる酸化チタンおよび酸化シリコンの割合を製造時に調整することによって、所望の屈折率の防曇防汚膜を作製できる。従って、この発明の防曇防汚膜は、この膜自体を反射防止膜を構成する最表層膜として用いることができる。すなわち、表面にこの膜を設けることによって、反射防止膜自体に防曇性および防汚性を付与することができる。

【0035】また、プラスチック基材上に形成されたハードコート層の表面にこの発明の防曇防汚膜を設けてもよい。これにより、耐擦傷性を有するプラスチックレンズに防曇および防汚効果を付与することができる。

【0036】さらに、プラスチック基板とハードコート層との間には、プライマー層が設けられていてもよい。これにより、プラスチックレンズに耐衝撃性を与え、かつ基板とハードコート層との密着性を向上させることができる。

【0037】また、本発明の薄膜の製造方法では、各々異なる屈折率を有する少なくとも2つのターゲットを真空チャンバー内に設置する工程と、スパッタリング法により、ターゲットのうちの1つのターゲットの物質を基材上に堆積させる第1スパッタリング工程と、スパッタリング法により、ターゲットのうちの第1スパッタリング工程とは異なるターゲットの物質を基材上に堆積させる第2スパッタリング工程と、基材上に堆積させた物質を酸化して、異なる屈折率を有する酸化物の混合物の薄膜を形成する混合物形成工程とを含んでいるのがよい。

【0038】例えば、高屈折率の物質を主成分とするターゲットと、低屈折率の物質を主成分とするターゲットを用意して、第1スパッタリング工程により、この2つのターゲットのうちのいずれか一方のターゲットの物質を基材上に堆積させて、その後、第2スパッタリング工程により、もう一方のターゲットの物質を基材上に堆積させる。この後、これらの物質を酸化させることにより得られる酸化物の混合物の薄膜の屈折率は、上記の高屈折率の物質の屈折率よりは低く、上記の低屈折率の物質の屈折率よりは高い。そして、混合する複数の酸化物の組成比（存在比）を制御することにより、自由に屈折率を変えることができる。

【0039】真空チャンバーに設置するターゲットは2つに限らず、さらに設置してもよい。そして、スパッタリング工程もターゲットの数に対応して増やしてもよい。また、製造する薄膜の種類や特性に応じて、ターゲットを選択してもよい。この場合、スパッタリング工程は、選択されたターゲットの数に応じて行われる。

【0040】また、基材上に堆積させた物質に対する酸化は、この物質を酸化性雰囲気暴露するか、あるいは

物質に酸素イオンを照射することによって行われるのがよい。

【0041】また、スパッタリングによって基材上に物質を略均一に付着させるためには、製造される薄膜の膜厚を100Å以上にするのがよい。また、製造される膜にクラックが発生するのを抑制するためには、薄膜を7500Å以下の厚さに製造するのがよい。また、さらに好ましくは、薄膜の膜厚を100Å以上2500Å以下の範囲の厚さにするのがよい。

【0042】また、上記基材は、眼鏡用プラスチックレンズまたはミラーであるのがよい。これにより、眼鏡用プラスチックレンズやミラーに防曇性および防汚性を付与することができる。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、図を参照して本発明の実施の形態について説明する。なお、各図は発明を理解できる程度に各部材の形状、大きさおよび配置関係を概略的に示してあるに過ぎず、したがってこの発明を図示例に限定するものではない。また、図において、図を分かり易くするために断面を示すハッチング（斜線）は一部分を除き省略してある。

【0044】まず、図1を参照して、この発明の防曇防汚膜の製造方法および製造装置について説明する。

【0045】図1は、スパッタリング装置の構成を示す概略図であり、装置の底面に対して平行な線で切った断面を示している。

【0046】まずチタンおよびシリコンをターゲット材料として用いて、スパッタリング法によりチタンおよびシリコンの予備混合膜を下地上に形成する。本実施の形態では、例えば、図1に示すようなスパッタリング装置を用いる。ここで、このスパッタリング装置について説明する。

【0047】図1に示されているように、スパッタリング装置10の、チャンバ11内の略中央に円筒状の基板ホルダ13が設けられている。この基板ホルダ13の表面には、薄膜（ここでは、予備混合膜）が成膜される下地15としての基板を、薄膜形成面を外側に向けて複数セットすることができる。また、この基板ホルダ13の直径は約50cmであり、高さも約50cmである。また、基板ホルダ13は、円筒の中心を中心軸として、図1の矢印で示す方向に任意好適な回転速度で回転させることができる。

【0048】また、チャンバ11内は、ステンレス製のマスク17によって4つの空間に仕切られている。本実施の形態では、4つの空間のうちの2つの空間をそれぞれ第1成膜室19および第2成膜室21としている。また、第1成膜室19には第1金属ターゲット23が設けられている。同様に第2成膜室21には第2金属ターゲット25が設けられている。ここでは、第1成膜室19をシリコン薄膜を成膜する空間とし、第2成膜室21を

チタン薄膜を成膜する空間とする。よって、第1金属ターゲット23をシリコン（Si）のターゲットとし、第2金属ターゲット25をチタン（Ti）のターゲットとする。また、第1および第2成膜室19、21には、スパッタリングガスの導入口27、29がそれぞれ設けられている。スパッタリングガスとしては、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、クリプトンガスおよびキセノンガスの希ガスうち、いずれかの希ガスが用いられるが、この実施の形態では、安価で、通常よく用いられているアルゴンガスを用いる。また、成膜室19、21に導入されたスパッタリングガスはグロー放電によってイオン化される。

【0049】また、4つの空間のうちの一つの空間を、ここでは反応室31として使用する。この反応室31には、反応ガスの導入口33が設けられている。反応ガスとして、例えば酸素プラズマを用いる。反応ガスの導入口33の、反応室側とは反対の側33aは、反応ガス発生装置につながっていて、例えば、高周波放電により酸素プラズマを発生させている（図示せず。）。

【0050】また、4つの空間のうち、残っているもう一つの空間35は、本実施の形態では使用しないが、第3成膜室または第2反応室として利用することができる。

【0051】また、スパッタリング装置10内の雰囲気圧を、本実施の形態では、 $3.0 \times 10^{-5}$  Torrに減圧しておく。

【0052】上述したスパッタリング装置10を用いて、下地15上にこの発明の防曇防汚膜を形成する。図2は、この防曇防汚膜の形成工程を示す、概略的な工程断面図である。

【0053】まず、基板ホルダ13を回転させて、第1成膜室19に下地15の表面を露出させる（図1参照）。第1成膜室19では、イオン化したスパッタリングガス（アルゴンイオンのガス）が、第1金属ターゲット23（Siのターゲット）に入射する。これにより、ターゲット23からSi原子41が飛び出して、下地15の表面に付着する（図2（A））。次に、基板ホルダ13は、第2成膜室21に到達する（図1参照）。第2成膜室21において、第1成膜室19での処理と同様の処理が行われ、下地15の表面上にTi原子43が付着する（図2（B））。

【0054】例えば、基板ホルダ13を高速で回転させる場合、各成膜室19、21に下地15が露出している時間は短時間になる。これにより、第1成膜室19で下地15の表面全面にSi原子41が付着することはない。よって、第2成膜室21では、Ti原子43が、下地15の表面に付着しているSi原子41上およびSi原子41が付着していない下地15の表面に付着する。よって、この時点で、SiおよびTiの予備混合膜45が形成される（図2（B））。

【0055】このように最初に下地表面に付着する物質は、下地表面の全面に付着しないことが好ましい（但し、膜厚は略均一）。それは、最初に付着する物質が下地全面に付着してしまうと、次に付着させる物質は基材表面に付着することができなくなる。このようになると2種類の物質が混ざりあった混合膜を形成することができなくなり、最表面には1種類の物質しか存在しない状態になってしまう。こうなると、膜の性質も最表面に存在する物質の性質しか呈さなくなってしまう問題点が生じる。

【0056】また、このように複数の材料が混ざり合った状態で物質を付着させるならば、どの物質を先にスパッタリングしてもよい。

【0057】この後、基板ホルダ13が回転して、予備混合膜45が形成された下地15は、反応室31に移動する（図1参照）。反応室31内には、反応ガスの導入口33から反応ガスとして酸素が導入されている。そして酸素プラズマ雰囲気中予備混合膜45が曝されることによって、予備混合膜45は酸化され、酸化Siおよび酸化Tiの混合膜47が形成される（図2（C））。

【0058】このスパッタリング装置10の基板ホルダ13の回転速度は、所定の回転速度、例えば50～100回転/分の範囲内で自由に調整することが出来る。基板ホルダ13が1回転する間に、下地15上に予備混合膜45を形成し、この予備混合膜45を酸化して混合膜47に変えるという一連の工程が行われる（図2（A）～（C））。基板ホルダ13が1回転するのに要する時間は、50回転/分の回転速度の場合で1.2秒、100回転/分の場合は0.6秒である。よって、各成膜室19、21および反応室31に下地15が露出している時間は、単純に計算すると0.15秒～0.3秒である。この時間で、予備混合膜45を酸化するためには、予備混合膜45を数原子層の厚さ、具体的には5～6Åの厚さに形成する必要がある。このため、ここでは、基板ホルダ13の回転速度を100回転/分にするのが好ましい。

【0059】そして、上記一連の、一回の成膜および一回の酸化の工程を1サイクルとし、この成膜・酸化サイクルを繰り返す。すなわち、基板ホルダ13を連続して回転させることによって、混合膜47が堆積され、所望の膜厚の防曇防汚膜49が形成される（図2（D））。この膜に防曇および防汚効果を持たせるためには、膜厚を100～7500Åにするのがよい。

【0060】また、スパッタリング装置10の成膜条件等、防曇防汚膜の製造条件を変えることによって膜中に発生するおそれのあるクラックを考慮すると、膜厚を100～2500Åにするのが好ましい。

【0061】この実施の形態の防曇防汚膜49を設ける下地15として使用されるプラスチックレンズ基材としては、エポキシ樹脂、アクリル酸エステルおよび/または

はメタクリル酸エステルの共重合体（この中には他のビニルモノマとの共重合体も含む）、ポリアミド、ポリエステル（いわゆるアルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂を含む）、各種アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂などを含む）、ウレタン樹脂、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、スチレン樹脂、透明塩化ビニル樹脂、繊維素系樹脂およびジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体（CR39）のうち、いずれかの樹脂からなるプラスチックレンズ等が用いられる。また、基材として紫外線などの活性エネルギー線を照射することにより重合する樹脂（例えば紫外線硬化樹脂）等を用いてもよい。

【0062】この発明の防曇防汚膜は、プラスチック基板上に直接形成してもよいし、また無機化合物からなる単層または多層の反射防止膜の表面に形成してもよい。反射防止膜上に形成する場合、反射防止膜の構成は、一般的に高屈折率の膜と、低屈折率の膜とが交互に積層されているのが好ましい。低屈折率の膜を形成する材料としては、フッ化マグネシウム、一酸化珪素、または二酸化珪素を使用することができ、高屈折率の膜を形成する材料としては、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化タンタル、酸化錫、酸化タングステン、酸化鉄、酸化セリウム、または酸化チタンが使用可能である。これらの反射防止膜は、例えば真空蒸着法、イオンプレーティング、またはスパッタリングを用いて形成する。

【0063】また、本発明の防曇防汚膜は、反射防止膜の性質を兼ね備えるように形成することも可能である。この場合、反射防止膜を構成する積層構造の最表層（最上層）が防曇防汚膜を兼ねることになる。

【0064】このように本発明の防曇防汚膜を反射防止膜として用いる場合にも、従来から知られている、反射防止理論に基づいた膜厚、屈折率にすることが好ましい。従って、反射防止膜の機能を付加させる場合には、防曇防汚膜が形成される下地層の屈折率は、下地層上に設ける防曇防汚膜よりも高くなければいけない。

【0065】また、プラスチック基材表面に設けられたハードコート層上にこの発明の防曇防汚膜を形成する場合、ハードコート層を、有機ケイ素化合物を主成分とする液状高分子（ハードコート液）を硬化被膜で被覆したものとするのがよい。

【0066】特に、下記一般式（I）で表される有機ケイ素化合物またはその加水分解物が好ましい。

【0067】

一般式（I）： $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_{4-(a+b)}$

但し、式中、 $R^1$  は、官能基又は不飽和2重結合を有する炭素数4～14の基であり、 $R^2$  は、炭素数1～6の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基であり、 $R^3$  は炭素数1～4のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、a及びbは、それぞれ0又は1であり、

かつ  $a + b$  は、1 又は 2 である。

【0068】一般式 (I) の化合物のうち、 $R^1$  が官能基としてエポキシ基を有するものについては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。これらはエポキシ基を有して、エポキシシランとも呼ばれる。

【0069】このエポキシシランの具体例として、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、または  $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランがある。

【0070】また、一般式 (I) の化合物のうち、 $R^1$  が官能基としてエポキシ基を有するエポキシシラン以外の化合物としては、例えば次のものを使用して好適である。

【0071】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アミノメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシランなどの各種トリアルコキシシラン、トリアシロキシシランまたはトリアルコキシアルコキシシラン化合物。

【0072】以上に挙げた一般式 (I) の例示化合物は、いずれも Si 原子に結合する  $OR^3$  基が 3 個ある ( $a + b = 1$ ) 3 官能の例であるが、 $OR^3$  基が 2 個ある ( $b = 2$ ) 2 官能の相当する化合物ももちろん使用することができる。2 官能の相当する化合物の例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、またはジメチルジエトキシシランがある。

【0073】なお、一般式 (I) の化合物は、1 種で使用するもよいが、目的に応じて 2 種以上を混合して使用してもよい。

【0074】更に、 $a + b = 0$  の 4 官能の相当する化合物を併用することも可能である。4 官能の相当する化合物の例としては、メチルシリケート、エチルシリケート、イソプロピルシリケート、 $n$ -プロピルシリケート、 $n$ -ブチルシリケート、 $t$ -ブチルシリケート、または sec-ブチルシリケートが挙げられる。

【0075】これらの組成物を用いてハードコート層を

形成した場合、硬度向上、干渉縞の防止、および帯電防止性能を更に付与するために微粒子状無機物を添加することも可能である。ハードコート層中に混入させるゾルとしては、例えば、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタニウム、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化ベリリウム、酸化アンチモン、酸化タングステン、または酸化セリウムといった、無機粒子のゾルが使用可能である。

【0076】また、これらの微粒子は、単独で使用するだけでなく、必要に応じて 2 種以上を混合または複合状態で使用することも可能である。例えば、酸化スズ微粒子を核として、これを酸化タングステンと酸化スズの複合形態の微粒子で被覆した変性状態のものも使用可能である。このような変性状態にしたものは溶媒中で凝集せず、良好な分散状態を形成する。特に、酸化チタニウム、酸化アンチモン、酸化タングステン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、または酸化スズを使用した場合には、ハードコート層の屈折率を高くすることができる。

【0077】微粒子の粒子径は、1~200 nm、特に 5~100 nm のものが好ましい。これより小さいと製造が困難であり、微粒子自身の安定性も悪く、かつ上記効果も小さい。これより大きいと、コーティング組成物の安定性が低下したり、塗膜の透明性が低下したり、または平滑性が低下したりする。

【0078】また、ハードコート液の塗布時における流れ性を向上し、ハードコート層の平滑性を向上するために、例えば、水、低級アルコール、アセトン、エーテル、ケトン、またはエステルといった溶媒を使用することが可能である。

【0079】以上の成分の他に、さらに必要に応じてハードコート液中に各種添加剤を併用して加えてもよい。添加剤を用いることにより、例えば塗布される基材（成形物）との接着性を向上させることができる。また、コーティング組成物の安定性を向上させることが可能となる。添加剤の例としては、pH 調節剤、粘度調節剤、レベリング剤、つや消し剤、安定剤、紫外線吸収剤、または酸化防止剤がある。

【0080】また、ハードコート液の塗布方法としては、刷毛塗り、浸漬、ロール塗り、スプレー塗装、または流し塗り等、通常の塗布法を用いることができる。この際、塗布条件は、主としてビヒクル（塗布液）の性質によって決定される。

【0081】このような湿式法の他に、乾式法を用いてハードコート層を形成することもできる。例えば、乾式法として CVD 法を用いてハードコート層を形成する場合、基材表面に変性層を形成した後にハードコート層を形成することが好ましいが、ハードコート層のみを形成することも可能である。変性層とは、基材の表面上に形成され、基材側から膜厚方向に徐々に屈折率を変化させ



である層である。この屈折率の変化は、変性層内の物質の組成比を変化させることによって得られる。

【0082】変性層及びハードコート層の材料として用いられるSiを含む有機化合物としては、例えば、テトラエトキシシラン、ジメトキシシラン、メチルメトキシシラン、テトラメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジエトキシジメチルシラン、またはメチルトリエトキシシランが好適に用いられる。また、同様に材料として用いられるTiを含む有機化合物としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラ-*sec*-ブトキシチタン、テトラ-*tert*-ブトキシチタン、またはテトラジエチルアミノチタンが好適に用いられる。

【0083】これらのSiおよびTiの有機化合物は、その一種類を単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。

【0084】また、ハードコート層の膜厚は0.4  $\mu\text{m}$ よりも厚く、5  $\mu\text{m}$ よりも薄いことが好ましい。また変性層の膜厚は100 nmよりも厚く、900 nmよりも薄いことを好ましい。

【0085】また、プラスチックレンズ基材とハードコート層との間にプライマー層を形成する場合、プライマー層に用いられる材料としては、ウレタン系材料からなるものが好ましい。ウレタン系材料からなるプライマー層の組成物は、活性水素含有化合物、ポリイソシアネート、或いはこれらの混合物若しくは重合物からなる。

【0086】活性水素含有化合物としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、またはジエチレングリコールなどのアルキレングリコール類、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、またはポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、ポリ(ジエチレンアジペート)、ポリ(テトラメチレンアジペート)、ポリ(ヘキサメチレンアジペート)、またはポリ(ネオペンチレンアジペート)などのポリアルキレンアジペート類、ポリ- $\epsilon$ -カプロラクトン、ポリ(1, 4-ブタンジエン)グリコール、またはポリ(1, 2-ブタンジエン)グリコールなどのポリブタンジエングリコール類、ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)などのポリ(アルキレンカーボネート)類、若しくはシリコンポリオールが挙げられるが、その他の公知の活性水素含有化合物の使用も可能である。

【0087】また、ポリイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、芳香族系ジ

イソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、またはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ジイソシアネートが挙げられる。さらにポリイソシアネートとして、ブロック型ポリイソシアネートを用いることもできる。

【0088】このようなウレタン系材料は、ウレタン系材料から成る溶液、またはウレタン系材料から成る粒子を水等の溶媒中に分散させたもの(エマルジョン状)でもよい。

【0089】更に、ウレタン系材料の他、架橋されたポリビニルアセタールからなるプライマー層を形成することも可能である。ポリビニルアセタールを主成分とするプライマー層は、主成分であるポリビニルアセタールと、加水分解性オルガノシラン化合物又はその加水分解縮合物、アルミニウム又はチタニウムのアルコキシド化合物あるいはアルミニウム又はチタニウムのアルコキシドジケトン化合物及び硬化触媒を溶解したプライマー組成物をプラスチックレンズ表面に塗布し、加熱処理することにより形成可能である。

【0090】また、プライマー組成物のプラスチックレンズ基材への塗布方法は、スピンコート法、またはディッピング法など公知の方法を用いるのがよい。

【0091】また、ポリビニルアセタールプライマー層の膜厚は、熱硬化後の段階で0.1~5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.2~3  $\mu\text{m}$ である。プライマー層の膜厚が0.1  $\mu\text{m}$ より薄いと耐衝撃性の改善が十分でなくなる。また5  $\mu\text{m}$ より厚いと耐衝撃性の点では問題ないが、耐熱性および面精度が低下する。

【0092】また、プライマー層には、上述したようなハードコート層と同様に、微粒子状無機酸化物を混入させることが可能である。微粒子の混入により、屈折率の調整、硬度の向上などの効果を付与することができる。これらの微粒子としては、市販されている水または有機溶媒に分散させた微粒子状無機酸化物をそのまま用いることができる。

【0093】微粒子状無機酸化物又はこれらの無機酸化物の複合体の平均粒子径は1~300 nmであり、好ましくは1~50 nmである。平均粒子径が300 nmを越えると光の散乱によるレンズの曇りが生ずる。

【0094】プライマー組成物中の無機酸化物微粒子の添加量は固形分濃度として0.1~30重量%であるが、プライマー層の屈折率がプラスチックレンズの屈折率に一致するか、もしくは極めて近くなるように、無機酸化物微粒子の種類および添加量を調整する。

【0095】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の説明で用いる使用材料、使用装

置、また使用材料の使用量や工程中で述べる温度、圧力、膜厚、各部の寸法などの数値的条件は、この発明の範囲内の一例に過ぎない。従ってこの発明はこれら条件に何ら限定されるものではない。

【0096】＜第1の実施例＞第1の実施例として、図1で示されているスパッタリング装置10を用いて、下地15としての眼鏡用プラスチックレンズ基板上に、本発明の防曇防汚膜を形成する例について説明する。

【0097】本実施例では、屈折率1.50のジエチレングリコールビスアリルカーボネートからなる眼鏡用のプラスチック基板15（以下、単に基板と称する。）を用意する。スパッタリング装置10の第1金属ターゲット23の材料としては、多結晶Siを用い、また、第2金属ターゲット25の材料として多結晶Tiを用いる。また、スパッタリングガスとしてはアルゴンガスを用いる。

【0098】まず、スパッタリング装置10内の雰囲気圧を、 $3.2 \times 10^{-3}$  Torrに設定する。そして、第1成膜室19にアルゴンガスを、例えば流量390 sccmで導入して、このアルゴンガスをグロー放電によりイオン化した後、第1金属ターゲット23に入射させる。このとき、スパッタリング電力は3.75 kWとする。

【0099】また、第2成膜室21にアルゴンガスを、例えば流量650 sccmで導入して、このアルゴンガスをイオン化した後、第2金属ターゲット25に入射させる。このとき、スパッタリング電力を3.70 kWとする。

【0100】また、反応室31には、反応ガス導入口33から反応ガスである酸素が導入される。このとき、酸素プラズマを発生させるための電力を1.5 kWとする。

【0101】基板15がセットされた基板ホルダ13は、この例では、100回転/分の速さで回転させる。

【0102】まず、第1成膜室19に基板15が曝されると、アルゴンガスの第1金属ターゲット23への入射によって発生したSiのスパッタ原子41が、基板15の表面に付着する（図2（A））。次に、基板ホルダ13が回転することにより、第2成膜室21に基板15が移動して、この第2成膜室21において発生したTiのスパッタ原子43が基板15上へ付着する。ここで、各成膜室19、21に基板15が曝されている時間は、1秒以下であるため、基板15の表面にはTiとSiとが混合された状態で付着している。そして、基板15が第2成膜室21を1度通過した時点で、基板15上には、数原子層（1～2原子層）の厚さの、SiおよびTiからなる予備混合膜45が形成される（図2（B））。

【0103】次に、基板ホルダ13が回転することにより、予備混合膜45を具えた基板15は反応室31内の雰囲気中に曝される。反応室31内は、酸素プラズマ雰

気となっている。このため、反応性の高い酸素プラズマによって、基板上のSiおよびTiが酸化されて、予備混合膜45が酸化Siおよび酸化Tiからなる混合膜47となる。この混合膜47の厚さは、予備混合膜45とほとんど同じ厚さであった（図2（C））。

【0104】その後、基板ホルダ13が回転して、再び第1成膜室19に移動する。

【0105】以上のように、基板ホルダ13が一回転することによって、SiとTiとの予備混合膜45が形成され、この予備混合膜45が酸化されて酸化Siと酸化Tiとの混合膜47が形成される。

【0106】この後、防曇および防汚効果が得られる程度の厚さになるまで、上記混合膜47を積層させて、防曇防汚膜49を形成する（図2（D））。

【0107】本実施例では、基板ホルダの回転時間を、約2分にして、約1000 Åの厚さの防曇防汚膜49を形成した。

【0108】また、回転時間を、約3分、4分、および5分にそれぞれ設定して、膜厚が1500 Å、2000 Åおよび3000 Åの防曇防汚膜を、材質が同じの、異なるプラスチック基板15上にそれぞれ形成した。

【0109】次に、形成された防曇防汚膜の水に対する接触角を測定した。

【0110】この測定には、協和界面科学社製の接触角測定装置（型番CA-D）を用いて行った。

【0111】その結果、第1の実施例の防曇防汚膜の水に対する静止接触角は、膜厚の異なる4つのサンプルにおいて、いずれも測定限界値以下であり、非常に静止接触角が小さいことが分かった。これは、防曇防汚膜の親水性が従来の防曇膜よりも格段に向上していることを示している。そして、膜の表面に付着している水滴は、膜の表面全面に広がっていることが目視により確認された。

【0112】また、この防曇防汚膜を眼鏡レンズに設けることを想定して、実質的な防曇効果を調べる実験を行った。本実施例では、防曇防汚膜を具えた基板を、沸騰させた水の水面から約15 cm離れた位置に固定して、水面からの蒸気に曝し、このときのレンズの透明性を目視により観察した。

【0113】その結果、水の膜が防曇防汚膜の表面の全体に広がって形成されていた。また、レンズを通して見た像は、蒸気に曝す前と後と比較しても変化が見られず、どちらも明瞭な像を見ることができた。

【0114】また、このような接触角測定および防曇効果を調べる実験を、基板に防曇防汚膜を形成してから3ヶ月後に、全く同様にして行った。

【0115】その結果、3ヶ月経過しても、防曇防汚膜の水に対する接触角は、測定限界値以下であった。また、蒸気に曝したレンズを通して見た像は、3ヶ月前と変わらず明瞭な像であった。

【0116】このため、この実施例の防曇防汚膜は、従来の防曇膜よりも優れた防曇効果を奏する。また、防曇効果の持続性を向上させることができる。さらに、防曇防汚膜の表面に水の膜が形成されても、下地であるプラスチックレンズ基材の光学特性を維持することができる。

【0117】また、防曇防汚膜の防汚性を調べた。

【0118】本実施例では、本実施例の防曇防汚膜を具えたプラスチックレンズ基材を、太陽光が照射される屋外に一週間放置して、膜の表面の状態を観察した。

【0119】その結果、大気中の塵埃による汚れは、膜の表面からは見られなかった。これは、この膜に含まれる酸化チタンの光触媒作用によって、膜の表面に発生した活性酸素が汚れの成分である有機物を分解することに起因すると考えられる。また、この結果は、上記光触媒作用によって、膜の表面の親水性が高くなっているために、汚れが付着しにくくなっていることにもよると考えられる。

【0120】また、防曇防汚膜を成膜してから3ヶ月後に、再びこの膜の防汚性を、上述したと同様に調べた。

【0121】その結果、3ヶ月前と変わらず、膜の表面に汚れは見られなかった。

【0122】よって、本実施例の防曇防汚膜によって、良好な防汚効果が得られ、しかもこの防汚効果は持続性を有することが分かった。

【0123】＜第2の実施例＞第2の実施例として、図3を参照して、本発明の防曇防汚膜を、反射防止膜を構成する層として形成する例について説明する。図3は、本実施例の反射防止膜の構成を説明するための概略的な断面図である。

【0124】以下、第1の実施例と相違する点について説明し、第1の実施例と同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0125】本実施例では、第1の実施例と同様の眼鏡用プラスチック基材を用い、この基材上に、スパッタリングにより反射防止膜を形成する。反射防止膜50は、高屈折率の酸化Ti膜と低屈折率の酸化Si膜（二酸化ケイ素膜）とで形成する。そして、この膜50の構成は、反射特性を考慮して、基板15側から順に、光学的膜厚が $0.05\lambda$ （ $\lambda$ は設計中心波長であり、ここでは、 $\lambda=485\text{nm}$ とする。）の第1酸化Ti膜51、光学的膜厚が $0.081\lambda$ の酸化Si膜53、光学的膜厚が $0.5\lambda$ の第2酸化Ti膜55および光学的膜厚が $0.248\lambda$ の、酸化Tiおよび酸化Siの混合膜57とする。なお、反射防止膜50の最表層である酸化Tiおよび酸化Siの混合膜57は、本発明の防曇防汚膜である（図3）。

【0126】また、スパッタリングに用いる装置は、第1の実施例で用いたものと同様の装置10とする。ま

た、第1金属ターゲット23の材料として多結晶Ti、第2金属ターゲット25の材料として多結晶Siを用いる。また、スパッタリングガスをアルゴンガスとする。このアルゴンガスは、第1および第2成膜室19、21に、それぞれ $390\text{sccm}$ のガス流量で導入され、イオン化される。また、反応室31には、反応ガスとして酸素が導入され酸素プラズマを発生させる。この酸素プラズマは、酸素ガスを高周波放電によってプラズマ化したものである。酸素ガスの流量は $120\text{sccm}$ とし、プラズマ化するための電力（プラズマ電力）を $1.2\text{kW}$ とする。また、スパッタリング装置10内の圧力は $3.2\times 10^{-3}\text{Torr}$ とする。

【0127】まず、基板15上に第1酸化Ti膜51を形成する。

【0128】ここでは、基板15を基板ホルダ13にセットして、この基板ホルダ13を $100$ 回転/分の回転速度で回転させ、第1成膜室19に基板15を露出させる。第1成膜室19において、グロー放電によってこの第1成膜室19のみにイオン化されたアルゴンガス（アルゴンイオン）を発生させる。アルゴンイオンは第1金属ターゲット23に入射し、これによりターゲット23から飛び出したTi原子が基板15へ付着する。本実施例では、Ti原子が基板15へ付着しているときの基板温度を室温程度にし、第1金属ターゲット23のスパッタ電力を $3.20\text{kW}$ とする。この結果、基板15が第1成膜室19を1回通過することによって、Tiが約 $1.6\text{\AA}$ の厚さに成膜された。

【0129】その後、基板ホルダ13が回転して、基板15が第1成膜室19から第2成膜室21を通り、反応室31へ移動する。このとき、第2成膜室21ではアルゴンイオンは発生させない。このため、第2成膜室21を基板15が通っても、基板15上にSiは付着しない。反応室31では、基板15上のTi膜が酸素プラズマによって酸化され、酸化Ti薄膜となる。この酸化Ti薄膜の厚さは、上記Ti膜と実質的に同じ約 $1.6\text{\AA}$ であった。よって、基板ホルダ13が1回転することによって、基板15上に酸化Ti薄膜が形成される。

【0130】その後、第1成膜室19においてのみスパッタリングを行わせるようにして、基板ホルダ13の回転を続けて、酸化Ti薄膜を成膜することにより、所望の厚さ（光学膜厚 $0.05\lambda$ ）の第1酸化Ti膜51が得られる。

【0131】ここでは、約48秒間基板ホルダ13を回転させることによって、機械的膜厚が約 $130\text{\AA}$ の膜厚の第1酸化Ti膜51が得られた。

【0132】次に、基板ホルダ13の回転速度を変えずに、第1酸化Ti膜51上に酸化Si膜53を形成する。

【0133】第2成膜室21に基板15上の第1酸化Ti膜51の表面を露出させる。第2成膜室21のみにア

ルゴンイオンを発生させて、スパッタリングを行う。これにより、第2金属ターゲット23からSi原子が飛び出して第1酸化Ti膜51上に付着する。このときの基板温度は室温程度であり、スパッタ電力を3.75kWとする。この結果、基板15が第2成膜室21を1回通過することによって、Siが約4Åの厚さに成膜された。

【0134】その後、基板ホルダ13が回転して、反応室31に基板15が移動する。反応室31において、上記酸化Ti薄膜の形成と同様に、Siが酸化され、酸化Si薄膜が形成される。

【0135】その後、第2成膜室21においてのみスパッタリングを行わせるようにして、基板ホルダ31の回転を続けて、酸化Si薄膜を成膜することにより、ここでは、光学膜厚が0.081λの厚さの酸化Si膜53が得られる。

【0136】ここでは、約27秒間基板ホルダ13を回転させることによって、機械的膜厚が約180Åの膜厚の酸化Si膜53が得られた。

【0137】次に、第1酸化Ti膜51の形成と同様にして、酸化Si膜53上に、光学膜厚が0.5λの第2酸化Ti膜55を形成する。

【0138】ここでは、基板ホルダ13の回転時間を約180秒間にして、機械的膜厚が約1280Åの厚さの第2酸化Ti膜55が得られた。

【0139】次に、第2酸化Ti膜55上に酸化Tiおよび酸化Siの混合膜57を形成する。

【0140】この混合膜57は、第1の実施例の防曇防汚膜の形成と同様に形成する。基板ホルダ13を100回転/分の回転速度で回転させることにより、まず、第1成膜室19で、第2酸化Ti膜55上にTi原子を付着させ、続いて第2成膜室21でSi原子を付着させる。これにより、Ti原子とSi原子が混合して付着した数原子層の厚さ(5~6Å)の予備混合膜が形成される。

【0141】本実施例では、最初にTiをスパッタリングし、次いでSiをスパッタリングしたが、スパッタリングを行う順序はどちらが先でも構わない。

【0142】次いで、基板ホルダ13の回転に伴い、この予備混合膜が設けられた基板15は反応室31に移動して、反応室31内で酸素プラズマ雰囲気中に曝される。これにより、予備混合膜は酸化されて酸化Tiおよび酸化Siの混合薄膜となる。このときのスパッタリング条件は、反射防止膜を構成する酸化Ti膜および酸化Si膜の形成のときと同じ条件とする。そして、基板ホルダ13をさらに回転させることによって、上記混合薄膜が積層されて、光学膜厚が0.248λの混合膜57が得られる。

【0143】ここでは、基板ホルダ13を約95秒間回転させることによって、機械的膜厚が870Åの厚さの

混合膜57が得られた。

【0144】以上により、基板15上に、第1酸化Ti膜51、酸化Si膜53、第2酸化Ti膜55および酸化Tiと酸化Siとの混合膜57をこの順に具えてなる防曇防汚性を兼ね備えた反射防止膜50を形成することができる(図3)。

【0145】次に、この実施例の反射防止膜50に対して、第1の実施例と同様の、防曇性および防汚性を調べる試験を行う。

【0146】まず、防曇性について、形成した反射防止膜の水に対する接触角を、第1の実施例と同様にして測定したところ、測定限界値以下であった。反射防止膜の表面、すなわち酸化Tiと酸化Siとの混合膜の表面に滴下された水滴は、膜の表面全体に広がっている。このため、従来の防曇膜よりも親水性が高くなり、防曇効果が向上していることが分かった。

【0147】また、この反射防止膜を具えた基板を、沸騰させた水の水面上15cmの位置に固定し、蒸気に曝してレンズの透明性を調べた。その結果、蒸気は反射防止膜の表面全体に水の膜として広がっており、この状態のレンズを通して見た像は、蒸気に曝す前のレンズを通して見た像と何ら変化しておらず、明瞭な像として見る事ができた。よって、レンズに付着した水に起因して、レンズの光学特性が変化してしまうおそれはない。

【0148】次に、この反射防止膜の防汚性を調べる。

【0149】本実施例では、第1の実施例と同様にして、反射防止膜を具えた基板を屋外に1週間放置して、膜の表面の状態を観察した。その結果、大気中の塵埃による汚れは膜の表面には見られなかった。よって、この実施例の反射防止膜は、良好な防汚性を有していることが分かる。

【0150】また、基板に反射防止膜を成膜してから3ヶ月後に、上述した防曇性および防汚性の試験を全く同様にして行った。この結果、防曇性および防汚性は劣化していなかった。よって、この反射防止膜の防曇および防汚効果は、持続性があることが分かる。

【0151】次に、この反射防止膜の反射特性を図4に示す。図4では、横軸に波長(nm)および縦軸に反射率(%)をとって示してある。

【0152】本実施例では、可視光領域の中心波長である520nmに反射のピークがくるように反射防止膜を設計し、この波長での反射防止効果を確認することにした。

【0153】図4によれば、520nmの波長付近にある反射率のピークが1.5%より低く、これは、反射防止膜をつける前の基板の反射率のピークよりも低い値である。このため、良好な反射防止特性を有している。

【0154】＜第3の実施例＞第3の実施例として、図1で示したスパッタリング装置10の金属ターゲット23、25のスパッタ電力をそれぞれ変化させることによ

って、形成される酸化Tiおよび酸化Siの混合膜の屈折率を制御する例について説明する。

【0155】本実施例では、Siをスパッタリングするときのスパッタ電力を制御したが、Tiをスパッタリングする場合のスパッタ電力を制御してもよい。また、両者を制御してスパッタリングを行うことも可能であり、屈折率を高くしたい場合には、膜中の高屈折率物質の存在比が高くなるように高屈折率物質を多くスパッタリングすればよい。

【0156】本実施例では、第1の実施例で用いたものと同様のスパッタリング装置10を用いる。そして、第1金属ターゲット23の材料として多結晶Siを用い、第2金属ターゲット25の材料として多結晶Tiを用いる。また、装置10内の圧力は $5.0 \times 10^{-3}$  Torrとする。また、スパッタリングガスをアルゴンガスとする。

【0157】第1成膜室19では、導入口27から流量200 sccmでアルゴンガスが第1成膜室19内に導入された後、グロー放電によってアルゴンガスがアルゴンイオンとなり、このイオンが第1金属ターゲット23に入射する。これにより、スパッタリングが行われる。このスパッタリングは、第1成膜室19でのスパッタ電力を0～1.5 kWの範囲内で変化させて行われる。

【0158】一方、第2成膜室21では、導入口29から流量300 sccmでアルゴンガスが第2成膜室21内に導入される。その後グロー放電により、アルゴンガスがイオン化される。アルゴンイオンは第2金属ターゲット25に入射され、スパッタリングが行われる。このスパッタリングは、第2成膜室21でのスパッタ電力を0～2.8 kWの範囲内で変化させて行われる。

【0159】また、反応室31には第1の実施例と同様に、反応ガスである酸素が導入口33から導入されており、酸素プラズマ雰囲気形成されている。

【0160】本実施例では、第1の実施例の基板と同様の基板15上に、酸化Tiおよび酸化Siの混合膜を形成する。

【0161】基板ホルダ13に基板15をセットして、この基板ホルダ13を100回転/分の回転速度で回転させる。基板ホルダ13が1回転することによって、基板15が第1成膜室19、第2成膜室21および反応室31を、この順に通過する(図1参照)。これにより、第1成膜室19で基板15の表面にSi原子が付着し(図2(A))、続いて第2成膜室21で、基板15上のSi原子41の上側からTi原子43が付着して、Si原子41とTi原子43が混合した予備混合膜45が形成される(図2(B))。続いて、反応室31において、基板15上の予備混合膜45が酸素プラズマによって酸化されて、酸化Siおよび酸化Tiの混合膜47となる(図2(C))。基板ホルダ13が1回転することによって、得られる混合膜47の膜厚は数原子層、す

なわち10 Å以下である。この後、基板ホルダ13をさらに回転させることによって、酸化Tiおよび酸化Siの混合膜47を堆積させて、所望の厚さに成膜する(図2(D))。

【0162】本実施例では、第1成膜室19および第2成膜室21でのスパッタリングを行う際、第1金属ターゲット23のスパッタ電力を0～1.5 kWの範囲内で変化させる。同じように、第2金属ターゲット25のスパッタ電力を0～2.8 kWの範囲内で変化させる。このとき、第1金属ターゲット23のスパッタ電力を高くする場合には、第2金属ターゲット25のスパッタ電力を低くするように変化させる。これにより、得られる混合膜中に含まれる酸化Si(若しくは酸化Ti)の割合を変化させることができる。図5は、混合膜中の酸化Siの割合の変化に伴う、膜の屈折率の変化を示す特性曲線図である。なお、混合膜中の酸化Siの割合の変化は、スパッタ電力を変化させることによって得られる。横軸に混合膜中の酸化Siの含まれている割合を示し、縦軸に波長550 nmにおける屈折率を示す。例えば、第1金属ターゲット(多結晶Siのターゲット)のスパッタ電力を1.5 kWにする場合は、第2金属ターゲット(多結晶Tiのターゲット)のスパッタ電力を0 kWにする。このようにすると、得られる混合膜には、実質的には酸化Tiは含まれない(酸化Siの割合が1となる)。このため、膜の屈折率は約1.45となる。また、例えば、第1金属ターゲットのスパッタ電力を0 kWとする場合には、第2金属ターゲットのスパッタ電力を2.8 kWにする。これにより、得られる膜中には実質的に酸化Siが含まれない(酸化Siの割合が0となる)。よって、膜の屈折率は約2.35となる(図5参照)。

【0163】このように、第1および第2金属ターゲットのスパッタ電力を調節することによって、図5に示されているように、混合膜の屈折率を約1.45～2.35の範囲内で任意に制御することが可能となる。

【0164】これにより、所望の屈折率の値を有する膜を形成することができるため、眼鏡レンズなどの光学部材に用いられる、反射防止膜やミラーを構成する膜として、好適な膜を容易に形成することができる。

【0165】また、混合膜の屈折率の値は、スパッタリングガスの流量を変化させることによっても制御することができる。さらに、スパッタリングのターゲットとして、SiとTiとが混合した状態で含まれているターゲットを用いれば、ターゲット中に含まれるSiとTiとの混合比を調整することによって、得られる混合膜の屈折率を変化させることができる。

【0166】＜比較例＞ここでは、真空蒸着法を用いて、基板上に酸化Siおよび酸化Tiの混合膜を形成する例について説明する。

【0167】基板は、上述した実施例で用いられている

基板と同様の、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート製の眼鏡用プラスチックレンズ基板を用いる。

【0168】基板上に、電子線加熱蒸着法により $\text{TiO}_2$ を $250\text{Å}/\text{分}$ の蒸着速度で蒸着する。これと同時に、 $\text{SiO}_2$ を電子線加熱蒸着法により $600\text{Å}/\text{分}$ の蒸着速度で蒸着させる。この蒸着膜の厚さが、光学膜厚 $nd$ （ただし、 $n$ は蒸着膜の屈折率であり、 $d$ は蒸着膜の厚さである。）が $0.75\lambda$ （ $\lambda=550\text{nm}$ ）となるように蒸着して、 $\text{TiO}_2$ と $\text{SiO}_2$ との混合膜を形成する。

【0169】このようにして得られた混合膜の水に対する静止接触角を、第1の実施例と同様にして測定する。この結果、混合膜の成膜直後では、測定装置の測定限界値以下であった。よって、この膜の親水性は高く、このため優れた防曇効果を示す。

【0170】次に、混合膜を成膜してから1日後に、もう一度接触角を測定する。この結果、接触角は約 $30^\circ$ であり、親水性が劣化していることが確認された。これにより、この例の混合膜の防曇効果は、本発明の混合膜と比べて持続性がないことが分かった。

【0171】また、この混合膜に起因する光学特性の変化を、第1の実施例と同様の方法で調べる。このため、沸騰した水の水面から $15\text{cm}$ 離間している位置に、混合膜が設けられた基板を固定して、水からの蒸気に曝す。この結果、蒸気の水分は混合膜の表面で、島状の水膜として広がるため、この水膜に光が照射されると乱反射してしまうことが分かった。よって、蒸気に曝した後混合膜および基板の透明性は、曝す前よりも劣化してしまう。従って、本比較例の混合膜を基板に設けると光学特性が劣化してしまう。

【0172】また、本比較例の混合膜の防汚性を、第1の実施例と同様にして調べる。

【0173】 $\text{TiO}_2$ および $\text{SiO}_2$ の混合膜が設けられた基板を、屋外へ放置して太陽光を照射させた。この結果、屋外へ放置して数日後には、混合膜の表面に大気中の塵埃が付着してしているのが確認された。よって、この混合膜の防汚性は、実施例の防曇防汚膜と比べて劣っていることが分かった。

【0174】

【発明の効果】本発明の防曇防汚膜は、従来の防曇膜よりも親水性が向上しており、防曇性を向上させることができる。また、この防曇防汚膜によって汚れを防ぐことができる。さらに、この防曇防汚膜の防曇および防汚効果は持続性を有することが、上記実施例の実験により確認された。また、この防曇防汚膜に付着する水分は膜全体に水膜として広がり、静止接触角は略 $0^\circ$ である。このため、水滴が島状となって膜の表面に残ることはない。よって、光が島状の水膜に照射されて散乱が生じるのを防ぐことができる。よって防曇防汚膜が設けられている下地の光学特性を劣化させることはない。

【0175】本発明の防曇防汚膜の製造には、スパッタリング法が用いられている。下地上にスパッタされるスパッタ原子の運動エネルギーは高く、形成される予備混合膜の下地に対する吸着力が強くなる。従って、得られる防曇防汚膜の耐久性を、従来のスピニング法等の塗布法を用いて形成される膜よりも向上させることができる。

【0176】また、本発明の混合膜を最上層とした反射防止膜を形成することが可能であり、防曇防汚効果を兼ね備えた反射防止膜を容易に得ることができる。

【0177】また、防曇防汚膜の屈折率を任意に制御することができるので、従来の4～8層の多層で構成されていた反射防止膜の層数を減らすことができる。例えば、スパッタリングする物質の量を徐々に変化させることにより、従来、複数層から成っていた反射防止膜を、層中で徐々に屈折率が変化していく1層の薄膜からなる反射防止膜とすることができる。また、本発明のように、各々屈折率が異なる2つの物質を主成分とするターゲットを用いれば、2種類の材料のみで、従来の4～8層の多層構造の反射防止膜と同じ性能を有する反射防止膜を形成することができる。従って、反射防止膜の形成に必要な材料の数を減らすことができ、製造コストおよび製造効率を向上させることができる。

【0178】また、反射防止膜を構成する一部の層として、この防曇防汚膜を用いることができる。よって、防曇防汚膜が設けられた下地の反射防止特性を劣化させるおそれはない。

【図面の簡単な説明】

【図1】スパッタリング装置の構成を示す概略的な断面図であり、装置の底面に対して平行な線で切った断面の図である。

【図2】(A)～(D)は、この発明の防曇防汚膜の形成工程図である。

【図3】第2の実施例の反射防止膜の構成説明図である。

【図4】第2の実施例の反射防止膜の反射特性図である。

【図5】第3の実施例の説明に供する、混合膜中の酸化 $\text{Si}$ の割合に対する、膜の屈折率の変化を示す特性曲線図である。

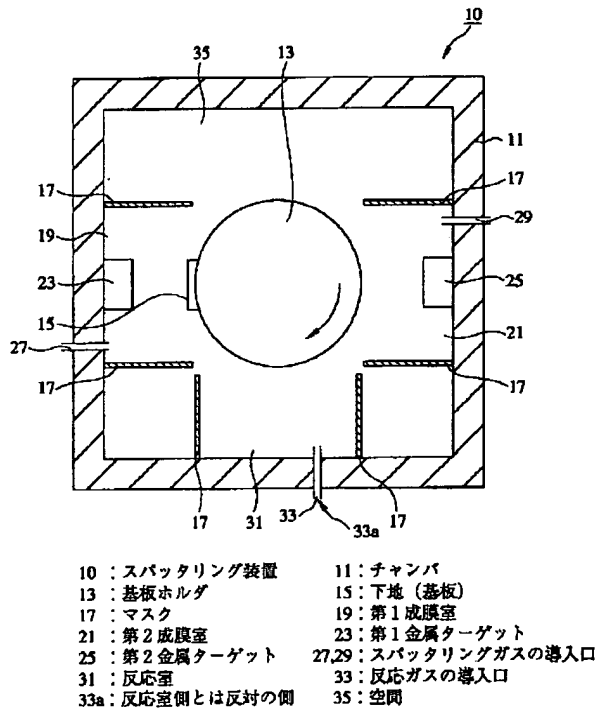
【符号の説明】

- 10：スパッタリング装置
- 11：チャンバ
- 13：基板ホルダ
- 15：下地（基板）
- 17：マスク
- 19：第1成膜室
- 21：第2成膜室
- 23：第1金属ターゲット
- 25：第2金属ターゲット

27, 29 : スパッタリングガスの導入口  
 31 : 反応室  
 33 : 反応ガスの導入口  
 33a : 反応室側とは反対の側  
 35 : 空間  
 41 : Si原子 (Siのスパッタ原子)  
 43 : Ti原子 (Tiのスパッタ原子)  
 45 : 予備混合膜

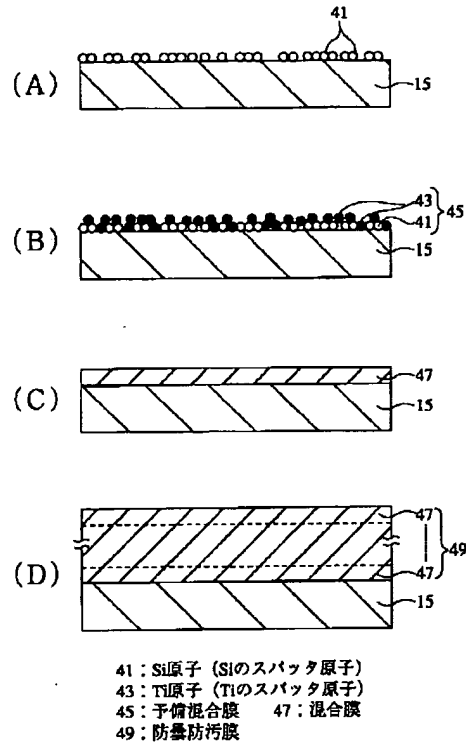
47 : 混合膜  
 49 : 防曇防汚膜  
 50 : 反射防止膜  
 51 : 第1酸化Ti膜  
 53 : 酸化Si膜  
 55 : 第2酸化Ti膜  
 57 : 酸化Tiおよび酸化Siの混合膜 (防曇防汚膜)

【図1】



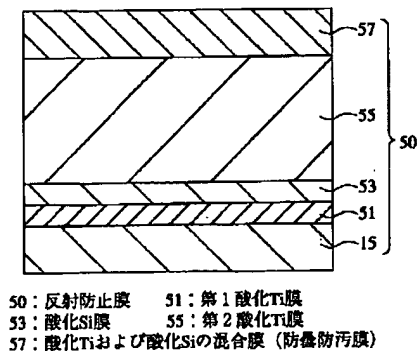
スパッタリング装置の構成図

【図2】



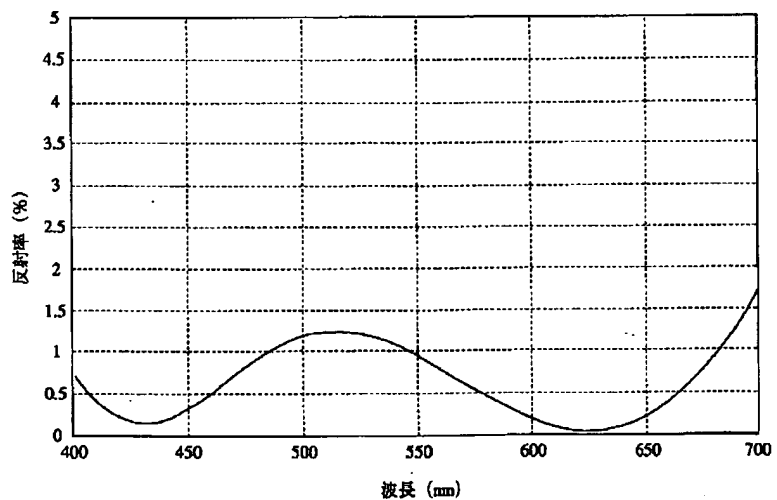
防曇防汚膜の形成工程図

【図3】



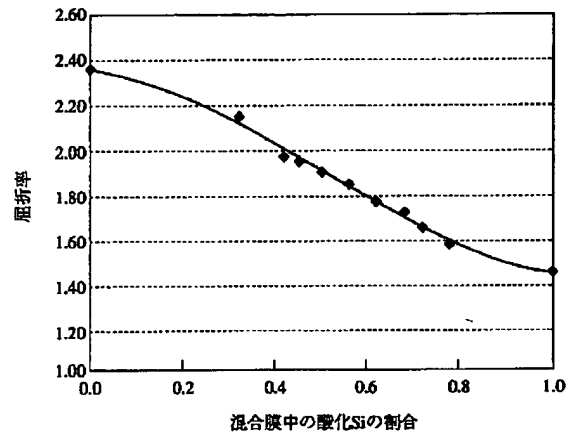
第2の実施例の反射防止膜の構成説明図

【図4】



第2の実施例の反射防止膜の反射特性図

【図5】



混合膜中の酸化Siの割合に対する膜の屈折率変化特性図

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H042 DA18 DB11 DC02  
2K009 AA04 AA07 BB24 CC03 DD04  
EE02 EE05  
4F006 AA36 AB67 AB68 BA10 BA11  
CA05 DA01 EA01  
4K029 AA11 BA46 BA48 BB02 BC07  
BD09 CA05 CA06 CA08 GA01